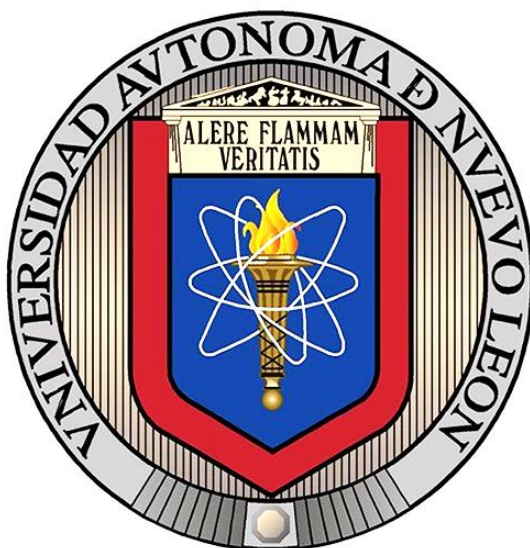


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS
FLUORESCENTES A BASE DE PUNTOS CUÁNTICOS CON
POTENCIAL APLICACIÓN EN IMPRESIONES DE ALTA
SEGURIDAD**

POR

MITCHEL ABRAHAM RUIZ ROBLES

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE

DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

Tesis defendida por

Mitchel Abraham Ruiz Robles

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Eduardo Gerardo Pérez Tijerina

Director del Comité

Dr. Francisco José Solís Pomar

Miembro del Comité

Dr. Abel Fundora Cruz

Miembro del Comité

Dr. Claudio Davet Gutiérrez Lazos

Miembro del Comité

Dr. Manuel García Méndez

Miembro del Comité

Dr. Arturo Alberto Castillo Guzmán

Coordinador

*Programa de Posgrado en
Ingeniería Física Industrial*

Dr. Romeo de Jesús Selvas Aguilar

Subdirector de Estudios de Posgrado

marzo de 2019

i.-Dedicatoria

A mi adorada esposa Marichuy, por todo el amor y el apoyo incondicional brindado durante todos nuestros días juntos.

A nuestro amado y tan esperado hijo Miguelito. Esperando que su vida esté llena de felicidad y éxitos.

A mi madre Lupita por darme la vida y darme todas las herramientas para salir adelante y ser lo que soy. Gracias por ser tan excelente guía.

A mis sobrinos que tanto aprecio, Ramses, Sahel, Génesis, Sahul, Yosselin, Gojan, Sofía y los que vengan en el futuro. Esperando que sean más felices de lo que es su tío y que lleguen lo mas lejos posible.

ii.-Agradecimientos

Al **Dr. Eduardo Pérez Tijerina**: por haberme dado la oportunidad de pertenecer a este grupo de trabajo tan proactivo. Además, por todo su apoyo, tiempo y excelente guía durante todo mi doctorado.

Al **Dr. Francisco Solís** y al **Dr. Abel Fundora**: por todo su empeño y dedicación al revisar todos los detalles de mi investigación. Desde los mas mínimos detalles, como los tiempos de entrega de documentos relacionados a mi investigación hasta los grandes detalles como la revisión y corrección de mi tesis y artículos.

Al **Dr. Claudio Gutierrez**: por todo el apoyo durante mi doctorado y por toda su disposición a ayudar debida a su amplia experiencia en el ámbito científico.

Al **Dr. Manuel García Méndez**: por el préstamo del espectrofotómetro UV-vis “Thermo Evolution 600” y revisar mi tesis de la mejor manera.

Al **Dr. Álvaro Mayoral**: por la capacitación en el uso de los microscopios TITAN modelos F30, Low-Base y Cube para la caracterización de las nanopartículas bimetálicas de Pd y Ag-Pd durante mi estancia en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) de la Universidad de Zaragoza (UNIZAR).

A los **estudiantes del laboratorio de nanociencias y nanotecnología** de la UANL.

Antonio Madrigal “Timmy”, Alexander Lara “Alexandre” e Hiram Cordero “Decatimmy” por todo su apoyo en mi investigación además de su buena compañía durante estos años de conocernos.

A la **Facultad de Ciencias Físico Matemáticas**

Por las becas otorgadas durante mi doctorado además del acceso a sus instalaciones.

Al CONACyT por otorgarme la beca #245624.

ÍNDICE

i.-Dedicatoria	3
ii.-Agradecimientos	4
iii.-Resumen.....	7
I.-Introducción	8
Hipótesis	10
Objetivos.....	10
Objetivo General	10
Objetivos particulares.....	10
II.-Estado del Arte	11
Puntos cuánticos de telurio de cadmio	11
Dependencia del Eg del CdTeQD vs tamaño.....	12
Materiales Compuestos	14
El Tóner	16
Aporte de la Nanotecnología a la seguridad impresa	18
Interés académico	19
III.-Metodología	20
Limpieza coloidal.....	24
Material Cerámico: SiO ₂	25
Síntesis de CdTeQDs-SiO ₂	26
Material Polimérico: PECMM	27
Síntesis de CdTeQDs-SiO ₂ -PECMM.....	28
Material Triboeléctrico: Nigrosín	29
Síntesis de nanocompositos de	30
CdTeQDs-SiO ₂ -nigro-PECMM	30
IV.-Caracterización.....	31
TEM (Transmission Electron Microscopy).....	31
Microscopio Electrónico de Transmisión.....	32
Tecnai F30.....	32
TITAN analítico (Low-base):.....	33
FEI TITAN Low-base	33
Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-vis)	34
V.-Resultados y Discusión	36
CdTeQDs	36
UV-vis (CdTeQDs)	36
TEM(CdTeQDs).....	38
Nanocompositos	40

CdTeQDs-SiO ₂	41
CdTeQDs-SiO ₂ -PECMM	42
CdTeQDs-SiO ₂ -nigrosín-PECMM.....	44
Pruebas de impresión.....	48
VI.-Conclusiones	49
VII.-Recomendaciones	50
VII.-Referencias	51
Apéndice	55

iii.-Resumen

En el este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de nanocompositos con potencial aplicación en impresiones con elementos de alta seguridad a base de puntos cuánticos de telurio de cadmio (CdTeQDs), los cuales fueron obtenidos por medio de síntesis “one-pot” seguido de calentamiento como ruta de reducción por medio de irradiación de microondas. Así mismo, se estudió el efecto del tamaño en las propiedades ópticas de los CdTeQDs con ayuda de espectroscopía UV-vis. Además se obtuvieron imágenes de estos CdTeQDs utilizando el TEM (Microscopio Electrónico de Transmisión). Los CdTeQDs fueron embebidos a la matriz de sílice (SiO_2), nigrosín y Poli(estiren co-metil metacrilato) (PECMM) para conformar compositos en forma de polvo, los cuales fueron preparados por medio de calentamiento en recipientes de vidrio bajo tratamiento ultrasónico, y después fueron secados a 60°C . Imágenes de los nanocompositos resultantes fueron también obtenidas por TEM. Finalmente, se realizaron pruebas de impresión y fueron llevadas a cabo de manera exitosa sobre sustratos de papel, mostrando con ello su potencial aplicación como tóner.

I.-Introducción

La Nanociencia está definida como el estudio de fenómenos y la manipulación de materiales a escalas atómicas, moleculares y macromoleculares donde las propiedades de dichos materiales, difieren significativamente de las que tienen a nivel macroscópico. Así mismo, se definió como Nanotecnología: al diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas controlando su forma y tamaño a escala nanométrica [1].

Un nanocomposito es un material sólido de múltiples fases donde al menos una de estas tiene una, dos o hasta tres dimensiones en escala nanométrica [2]. Los nanocompositos se conforman de una matriz con “nanofillers”, como nanotubos, nanocristales, nanoobleas, puntos cuánticos (QDs) entre otros, localizados en sus cadenas poliméricas [3].

Al telurio de cadmio (CdTe) se le puede encontrar en la naturaleza como una roca sólida oscura (*figura. 1.1*). Es un material semiconductor cuya energía de banda prohibida (*bandgap*) es de ~ 1.5 eV [4], siendo utilizado en celdas solares por su alta eficiencia solar [5].

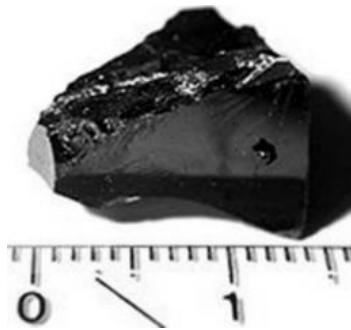


Figura 1.1). Fragmento de telurio de cadmio mineral.

Los puntos cuánticos (QDs) son nanocristales semiconductores que confinan el movimiento de los pares que conforman los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia llamados excitones, denominados pares electrón-hueco confinados. La densidad de estados electrónicos de estos nanocristales puede ser controlada ajustando la composición, el tamaño y la forma de este. La combinación de propiedades

físicas dependientes de la forma y tamaño, además de la fácil fabricación y procesamiento, los convierte en materiales prometedores con funciones específicas [6] [7].

Los puntos cuánticos actualmente son aprovechados por sus características ópticas y electrónicas. Su producción en síntesis coloidal es ventajosa dado el bajo costo que ésta representa en comparación con los diferentes métodos de producción de los mismos. Los puntos cuánticos tienen un gran número de aplicaciones por sus propiedades ópticas [8] por ello abarcan desde el campo de la biomedicina [9] [10], hasta el campo de semiconductores; dispositivos fotovoltaicos [11]. Una de las características de algunos puntos cuánticos es que al ser excitados por longitudes de onda en el UV, estos emiten luz en el espectro visible [12], dependiendo del diámetro de la nanopartícula. A este fenómeno se le denomina luminiscencia, la cual se describe como la propiedad que tienen ciertos cuerpos de emitir luz tras haber absorbido energía de otra radiación sin elevar su temperatura.

Es en este punto donde entran a escena los puntos cuánticos de telurio de cadmio (CdTeQDs) los cuales pueden ser utilizados como pigmento, para formar tintas o tóners, logrando un cambio de color perceptible al ojo humano cuando son excitados con luz ultravioleta. Con los CdTeQDs se obtienen cambios de color desde el verde hasta el rojo, en dependencia su bandgap, el cual a su vez es dependiente del tamaño del mismo (*figura 1.2*).

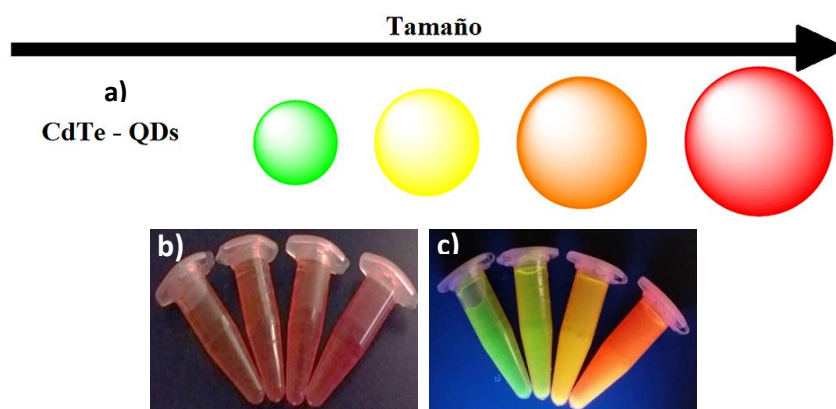


Figura 1.2). a) Esquema de la dependencia de la luminiscencia y el tamaño de nanocrystal de CdTe (a). Puntos cuánticos de CdTe sintetizados en Laboratorio de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, sin excitación de luz UV (b) y con excitación de luz UV (c).

Entonces en nuestra tesis nos planteamos como:

Hipótesis

Sintetizar nanocompositos a base de CdTeQDs con potencial aplicación como tóner para impresiones de alta seguridad.

Objetivos

Objetivo General

El objetivo general de este trabajo es sintetizar puntos cuánticos y utilizarlos en la preparación de nanocompositos fluorescentes sobre matrices poliméricas que puedan ser empleados como tóner de alta seguridad.

Objetivos particulares

- Preparación de CdTeQDs mediante un proceso de síntesis coloidal.
- Manipulación de CdTeQDs y preparación de nanocompositos, y sus derivados.
- Realizar pruebas de impresión, con los nanocompositos obtenidos, a nivel laboratorio, para su potencial aplicación como tóner de alta seguridad.

II.-Estado del Arte

Puntos cuánticos de telurio de cadmio

Existen puntos cuánticos de materiales semiconductores impurificados con cationes de metales (Ag^+ , Cu^+) y de tierras raras como: Eu^{3+} o cationes de metales de transición. Entre estos últimos, nanocristales semiconductores como CdS, CdSe, CdTe, InP, o InGaP son mas utilizados debido a su fácil preparación, al control que se tiene sobre su tamaño promedio de partícula para obtener fluorescencia en el visible y a su rendimiento cuántico. El porcentaje en peso de puntos cuánticos en el composito se encuentra dentro del rango de 0.1% [13].

Los puntos cuánticos se han utilizado como sensibilizadores para aplicaciones fotovoltaicas [14], dispositivos electrónicos emisores de luz [15], son muy estables cuando se estabilizan con polímeros como el poliuretano [16] llegando a ser depositados como películas delgadas para posibles aplicaciones en dispositivos para pantallas flexibles [17], etc. Cabe mencionar que existen múltiples trabajos acerca de tintas con puntos cuánticos [18] [19] [20] [17], sin embargo no se ha estudiado su aplicación como parte de un tóner de alta seguridad.

Dependencia del Eg del CdTeQD vs tamaño

En este epígrafe analizaremos de manera particular como difieren las propiedades ópticas de los CdTeQDs en función de su radio. Teniendo en cuenta la ecuación de Brus sabemos la relación entre el bandgap del punto cuántico y el tamaño del radio “R” [21]:

$$(1) \quad E_g^{QD} = E_g^{bulto} + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R^2}$$

donde E_g^{QD} es la energía de bandgap del punto cuántico, E_g^{bulk} es el bandgap del semiconductor en el bulto cuyo valor para CdTe es de aproximadamente 1.5 eV, m_e^* es la masa efectiva del electrón excitado, m_h^* es la masa efectiva del hueco excitado, “h” es la constant de Planck cuyo valor es 6.626×10^{-34} J s, “R” es el radio del punto cuántico, “e” es la carga del electron, “ ϵ_0 ” representa la permitividad en el vacío y “ ϵ_r ” es la permitividad relativa del material cuyo valor para CdTe es 7.1 [22].

Por otra parte teniendo en cuenta la ecuación de Planck para la energía de un fotón, tenemos que la relación entre el bandgap de un semiconductor y su longitud de onda emitida está dada por la ecuación (2).

$$(2) \quad \Delta E = \frac{hc}{\lambda} = 1239.5 \frac{eV \cdot nm}{\lambda}$$

donde ΔE es el bandgap del semiconductor, “h” es la constante de Planck, “c” es la velocidad de la luz $2.998 \times 10^8 \frac{m}{s}$ y “ λ ” es la longitud de onda emitida [22].

La ecuación (1) relaciona tamaño de partícula semiconductor con su bandgap. Por otro lado, en la ecuación (2) tenemos la relación entre la longitud de onda emitida correspondiente al bandgap del semiconductor. Estas ecuaciones, al relacionarlas, explican el por qué de las diferentes longitudes de onda emitidas para cada tamaño de nanocrystal en cada una de las muestras de CdTeQDs (*figura 1.3.*)

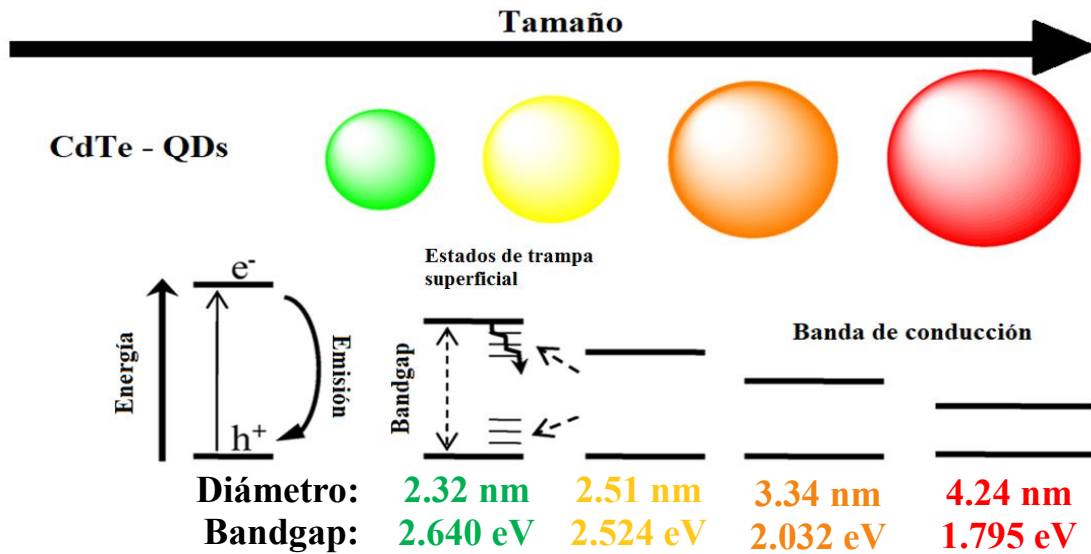


Figura 1.3). Dependencia del bandgap con respecto al tamaño de nanocristal de CdTe.

La fluorescencia de los puntos cuánticos es debida a la relación de átomos superficiales del este nanocristal semiconductor con respecto a la cantidad de átomos que contiene en su volumen. Son llamados “átomos artificiales” debido a que sus electrones están confinados espacialmente en un potencial de confinamiento. El confinamiento de los puntos cuánticos se define cuando el tamaño de este es menor al radio de Bohr del excitón correspondiente al material ($r < a_B$), dándoles características ópticas y electrónicas excepcionales, como la luminiscencia que se observa a temperatura ambiente donde la longitud de onda de emisión varía con el tamaño del nanocristal.

Materiales Compuestos

Según la estructura atómica del material, estos se pueden clasificar en metales, semiconductores, cerámicos y los polímeros. Los metales tienen buena conductividad térmica y eléctrica ya que los electrones pueden moverse con total libertad por su superficie teniendo en cuenta que el traslape de sus orbitales atómicos están totalmente superpuestos, de tal forma que no se distingue separación entre uno y otro. Por otro lado, los cerámicos tienen alta resistencia mecánica, propiedades aislantes y alta resistencia al calor y son muy frágiles. Los semiconductores tienen la capacidad de comportarse como aislantes o conductores debido a que los electrones de valencia están ligados débilmente a sus respectivos núcleos atómicos, comportándose como un material aislante, y al excitarlos con una pequeña cantidad de energía son capaces de abandonar sus respectivos átomos para circular por la red atómica del material, dando lugar a un hueco que puede ser ocupado por otro electrón que estaba circulando por la red, comportándose como un material conductor. Los polímeros por lo general tienen puntos de fusión muy bajos, son muy malos conductores de electricidad siendo algunos de ellos buenos aislantes eléctricos debido a que los átomos que conforman su superficie tienen sus orbitales atómicos completos, por lo tanto no aceptan electrones y no son propensos a donarlos. Los polímeros varían mucho en su propiedad de ductilidad, teniendo algunos de ellos una capacidad de deformación muy grande, llamados plásticos [23]. Esta última clase de materiales pueden ser conductores o aislantes.

Existe otra clasificación: los materiales compuestos, los cuales son una mezcla entre dos o más tipos de materiales mencionados anteriormente, sin que se pierdan por completo las propiedades respectivas de cada material, ya que se puede identificar físicamente la interface entre los materiales que lo componen. El principal objetivo que se busca con la fabricación de un material compuesto es alcanzar mejores propiedades que las que presentan los materiales de forma aislada. Un ejemplo de materiales compuestos son los nanocompositos, los cuales pueden poseer excelentes propiedades ópticas, como la fotoluminiscencia, y mejores propiedades mecánicas tales como la elasticidad y resistencia al quiebre.

Los nanocompositos poliméricos forman parte de una de las áreas de desarrollo mas dinámicas en el universo de los materiales donde la interacción con la matriz polimérica y la dispersión de los nanocristales semiconductores son dos de los parámetros más importantes para las propiedades resultantes. Las propiedades del nanocomposito final dependen en gran medida de la mezcla entre la matriz orgánica y los “nanofillers” [3]. Al agregar nanopartículas con propiedades fluorescentes sobre una matriz polimérica, se dota al nanocomposito resultante de propiedades ópticas que la matriz no poseía. Esto es, si la matriz no presentaba fluorescencia, ahora con la integración de dichas nanopartículas, se dota al nanocomposito resultante de esta propiedad óptica. Además, se dota al nanocomposito con las propiedades de dicho polímero como por ejemplo flexibilidad o dureza, lo cual se debe a la gran afinidad entre la matriz polimérica y el “nanofiller” utilizado, en este caso, las nanopartículas fluorescentes [24]. La finalidad de los materiales compuestos es obtener propiedades, específicas requeridas para ciertas aplicaciones, combinando las pertenecientes a los materiales que los conforman.

El Tóner

El tóner es un material compuesto, o composito, que se utiliza para imprimir imágenes sobre sustratos mayormente de papel, mediante la fotolitografía láser. Este consta de 4 características esenciales [25] (*fig. 1.4*):

1. “*Polvo fino*”; es un polvo muy fino cuyos tamaños de grano son desde unas cuantas unidades hasta decenas de micrómetros,
2. “*Pigmento*”; aporta el **color** que se requiere imprimir. Es una sustancia colorante natural o artificial. En cuanto a tóner respecta, el pigmento es uno de sus componentes esenciales y es el que le aporta el color característico.
3. “*Buena Adhesión*” a un sustrato; compuesto por unas resinas poliméricas que hacen que su punto de fusión o de transición vítrea baje con respecto a los materiales cerámicos. La función del polímero es servir de soporte para los pigmentos, para posteriormente derretirse con ayuda de un rodillo fusor, el cual es capaz de calentarse hasta 200°C, dentro de una impresora.
4. “*Triboeléctricos*”; son materiales capaces de cargarse electrostáticamente por efecto de la fricción.

Esquema de tóner polimérico
(2400 dpi = **2-10 μ m**)

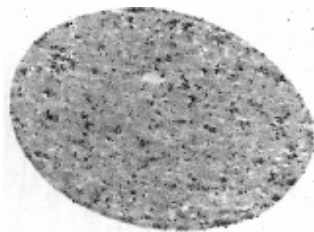


Figura 1.4). Esquema de composito de tóner polimérico.

En la actualidad, imprimir con ayuda de tóner se ha convertido en una de las tareas de la vida diaria. Los compositos que conforman al tóner han alcanzado límites en su tamaño, lo cuales alcanzan unos cuantos [26] micrómetros. Los sistemas *xerográficos*, utilizados actualmente, poseen tóners con partículas desde 1 hasta los 15 micrómetros de diámetro. Normalmente los colorantes, o pigmentos, de tóner son partículas con diámetro promedio desde 50-300 nm hasta algunos micrómetros de tamaño. Los porcentajes en peso van desde el 2 al 30 porciento para los pigmentos de colores diferentes al negro, y desde el 40 hasta el

80 por ciento en peso para el negro. Las resinas normalmente utilizadas, están en forma de dispersión teniendo diámetro de partícula de entre los 100 y los 500 nanómetros [27]. El nigrosín es un pigmento negro ampliamente utilizado como agente de carga electrostática positiva [28] [29] en los tóners, con porcentajes muy pequeños, entre el 2 y 3 por ciento en peso [30].

Normalmente, las partículas de tóner son de un promedio de diámetro de entre 1 y 15 micrómetros. Al sintetizarlas utilizan aditivos de superficie como los óxidos de silicio y los óxidos de titanio, los cuales poseen tamaños de partículas desde los 16 hasta los 40 nm. El tamaño de las matrices poliméricas utilizadas es de unas centenas de nanómetros [27].

Aporte de la Nanotecnología a la seguridad impresa

La seguridad impresa está presente en nuestra vida diaria; desde una identificación oficial (*figura. 1.5.a-b*), actas de nacimiento, título de propiedad, etiquetas de productos, billetes (*figura. 1.5, b-c*), hasta boletas electorales, etc. En la actualidad, resulta difícil concebir la vida sin alguno de estos documentos, los cuales son muy importantes debido a su gran valor y por lo tanto hay que contar con la capacidad de poder autenticarlos de manera eficaz. Estos documentos contienen elementos de seguridad fluorescentes como medio de autenticación que ayudan a evitar posibles falsificaciones.



Figura 1.5). Credencial para votar del Instituto Nacional Electoral (INE) que sirve como identificación oficial de los ciudadanos mexicanos. Se muestra la credencial en luz blanca (a) y bajo luz UV (b). Billeto de 500 pesos mexicanos bajo luz blanca (c) y bajo excitación de luz UV (d).

La utilización de puntos cuánticos, como pigmentos en tóners, representa una ventaja para las técnicas de impresión enfocadas en documentos de seguridad. Esto debido al cambio específico de los puntos cuánticos cuando son irradiados con luz UV [12], aumentando la seguridad de autenticación en documentos de gran valor

La nanotecnología puede ser aplicada en técnicas de seguridad impresa de documentos. La fluorescencia de los puntos cuánticos puede ser utilizada como elemento de seguridad, debido al cambio de color con excitación de diferentes longitudes de onda. Por lo que se pueden sintetizar tóners, utilizándolos como pigmento, para llevar a cabo diferentes métodos de autenticación en documentos y así, se aumenta el grado de complejidad para los falsificadores, debido a la complejidad que implicaría obtener tóners con las mismas propiedades que los desarrollados con ayuda de esta.

Interés académico

La importancia de la alta seguridad en documentos gran valor, marca un rumbo interesante para la potencial aplicación de los CdTeQDs. En este trabajo se presenta la síntesis de nanocompositos con CdTeQDs para su aplicación como tóner de seguridad. El interés académico de la obtención de nanocompositos con CdTeQDs recae sobre las ventajas que conlleva la síntesis y manipulación de puntos cuánticos, la estabilización de estos en matrices poliméricas de manera satisfactoria, además de su aplicación como parte de un sistema de autenticación impresa de alta seguridad.

En este trabajo se presenta la síntesis de CdTeQDs, debido a las propiedades luminiscentes que este material obtiene al ser sintetizado con tamaño nanométrico, y su implementación en forma de composito para su potencial aplicación en tecnología de impresión litográfica. Además, se prepararon compositos de diferentes colores utilizando CdTeQDs como pigmento de los nanocompositos. Dichos nanocompositos fueron sintetizados utilizando sílice como matriz, con lo cual se promovieron tamaños de polvos de nanocompositos de sílice-CdTeQDs más pequeños y con mayor fotoestabilidad.

III.-Metodología

En este capítulo se reportan los métodos e instrumentos utilizados para la presente investigación. Además, se describen los métodos de caracterización que se utilizaron para el análisis de datos.

En este trabajo se obtuvieron:

- ✓ La absorbancia de los diferentes CdTeQDs fue obtenida por medio de espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis).
- ✓ La morfología y estructura cristalina de los CdTeQDs, y CdTeQDs-SiO₂-nigro- PECMM fueron obtenidas por medio de TEM.
- ✓ Análisis elementales de las muestras de CdTeQDs y CdTeQDs-SiO₂-nigro-PECMM fueron obtenidos por medio de Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS).
- ✓ Pruebas de impresión con los compositos de CdTeQDs-SiO₂- nigro-PECMM los cuales tienen potenciales aplicaciones como tóner de alta seguridad.

Materiales

Los materiales utilizados para la síntesis de CdTeQDs en solución coloidal fueron: Telurito de Sodio (NaTeO_3 , 99% Sigma-Aldrich), citrato trisódico deshidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), cloruro de cadmio (CdCl_2 , anhydrous $\geq 99.0\%$ Fluka), borohidruro de sodio (NaBH_4 , $\geq 96.0\%$ Aldrich), ácido 3-mercaptopropiónico, hidróxido de sodio (NaOH , Fermon), nanopolvo de sílice (10 nm, 99.8%), tolueno (99.955%), nigrosín (soluble en agua, Sigma Aldrich) y el PECMM (M_w 100,000-150,000, pellets, estireno ~40 mol %, Sigma-Aldrich) los cuales fueron utilizados sin algún tratamiento o purificación.

Para la síntesis de los CdTeQDs se utilizó un equipo de microondas Monowave 300 para someter las muestras a tratamiento térmico. Las propiedades ópticas de los CdTeQDs fueron estudiadas por medio de absorbancia UV-vis con ayuda de un espectrofotómetro Thermo Evolution 600. Imágenes de TEM fueron obtenidas para los CdTeQDs y para los polvos de nanocompositos de CSNP utilizando los microscopios electrónicos de transmisión FEI Tecnai F30 (200-300 kV), FEI TITAN Low-base (60-300 kV) y FEI TITAN High-base (60-300 kV).

Por último pruebas de impresión sobre sustratos de papel seguridad utilizando una enmicadora la cual alcanza los 130 °C.

Síntesis CdTeQDs

Nuestros CdTeQDs fueron obtenidos por medio del método de síntesis one-pot, reportado previamente por Duan et al. (Duan 2009) [31]. La solución principal, llamada “solución madre” fue preparada mezclando todos los precursores y reactivos, cuyas cantidades están bien expresadas en la *Tabla 3.1*. La solución está compuesta de: cloruro de cadmio, citrato trisódico, ácido mercaptopropiónico y borohidruro de sodio. Fue puesta a madurar durante un periodo de 48 horas (*figura. 3.1*). Posteriormente 20 mL de solución fueron puestos dentro del sistema de calentamiento por microondas teniendo control de la temperatura, al contrario que con el método tradicional de síntesis [31], tiempo de calentamiento, presión de vapor, velocidad de agitación, velocidad de enfriamiento hasta temperatura ambiente al finalizar la reacción.

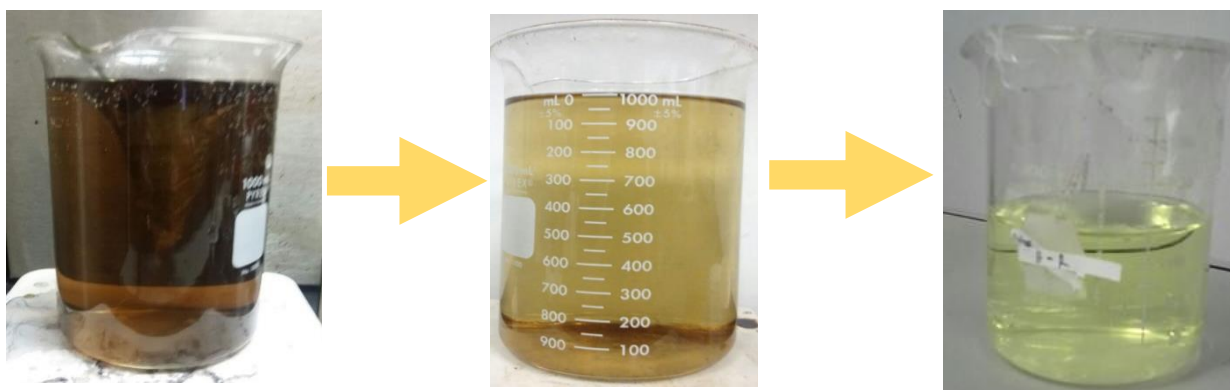


Figura. 3.1 Solución precursora de CdTeQDs. En reposo durante 1 minuto (izquierda), 24 horas (centro) y 48 horas (derecha).

Reactivo	Cantidad	
H ₂ O	65.23	mL
Sol. CdCl ₂	6.86	mL
Trisodio	171.67	mg
Sol. Na ₂ TeO ₃	6.86	mL
MPA	<u>0.057</u>	mL
Borohidruro de Sodio	85.83	mg
Sol. NaOH	0.85	mL

Soluciones			
Solución	Molar	gr	H ₂ O (mL)
CdCl ₂	0.04	0.050	6.866
NaTeO	0.01	0.015	6.866
NaOH	1	0.034	0.858

Tabla 3.1 Reactivos utilizados en la preparación de la solución madre de CdTeQDs.

Para todas las muestras, el pH se dejó constante en un valor de 7, los tiempos de calentamiento se establecieron en 10 minutos y se varió la temperatura desde 100°C hasta 160°C (*figura. 3.2*) ya que con estos parámetros las muestras obtuvieron una mayor luminiscencia que otras sintetizadas con anterioridad.

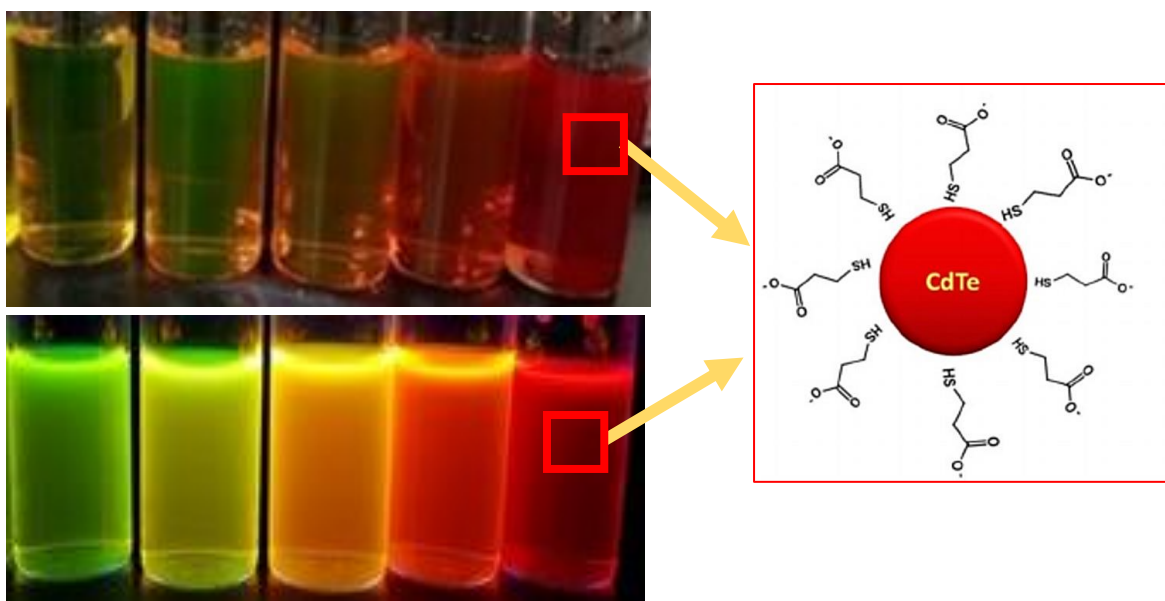


Figura. 3.2 Puntos cuánticos de CdTe (izquierda-arriba sin luz UV e izquierda-abajo con luz UV) sintetizados con diferentes temperaturas ordenados de izquierda a derecha en el siguiente orden: 100°C, 120°C, 130°C, 140°C, 160°C. Esquema de los CdTeQDs estabilizados con MPA (derecha).

La muestra madura presenta color amarillento y cabe destacar que al ser expuesta a luz UV no exhibe propiedades fotoluminiscentes. La luminiscencia se adquiere posteriormente por tratamiento térmico con irradiación por microondas debido al llenado de sitios de la superficie del nanocrystal de CdTe con el MPA en vez de ser ocupados con átomos de telurio, previniendo la oxidación de los mismos. Además, se contribuye a remover los

estados trampa para los electrones en la superficie lo cual favorece enormemente a la formación de nanocristales de alta calidad [32] con alta fluorescencia. Para la síntesis de CdTeQDs se empleó un microondas Monowave 300 de Anton Paar (*figura. 3.3*).



Figura 3.3. Anton Paar-Monowave 300,

Limpieza coloidal

La limpieza coloidal es llevada a cabo con el fin de remover compuestos secundarios formados durante el proceso, tales como: boratos, exceso de MPA y productos secundarios. Se realiza este proceso de goteo (*figura. 3.4*) para extraer la fase sólida de los puntos cuánticos y remover los reactivos sobrantes.



Figura 3.4. Proceso de limpieza por goteo de etanol a solución de CdTeQDs.

Material Cerámico: SiO₂

Para lograr que un material compuesto por polímero pueda ser molido y con ello llegar a ser un polvo fino, se necesita la presencia de un material cerámico. La sílice, SiO₂ (*figura. 3.5*) es un candidato excelente para el desarrollo del presente trabajo debido a su propiedad de ser altamente pulverizable [33]. Al agregar sílice al PECMM, se baja el punto de fusión del material compuesto en comparación con el punto de fusión de la sílice, y se disminuye el coeficiente de elasticidad del PECMM [24] tendiendo a que el nuevo material compuesto pueda ser pulverizado y tenga un punto de fusión más cercano al del polímero utilizado.

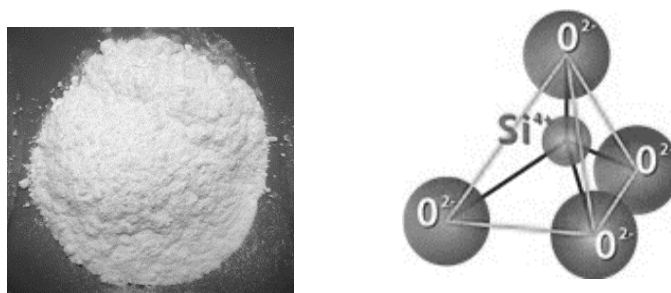


Figura 3.5): Sílice en polvo (izquierda). Tetraedro de SiO₂ (derecha).

Se han realizados estudios acerca de nanocompositos encapsulando con sílice a los CdTeQDs estabilizados con MPA a temperatura ambiente, donde la incorporación de CdTeQDs a la sílice dota al compuesto resultante, CdTeQDs-SiO₂, de propiedades ópticas muy estables [24]. Otro método utilizado para este fin es la síntesis acuosa de CdTeQDs-MPA, siendo embebidos en sílice utilizando el método sol-gel [33]. Además, se han sintetizado estructuras core-shell de CdTe@SiO₂ por métodos químicos para la obtención de nanomateriales con aplicación en detección de huellas digitales para ayudar a la medicina forense [34].

Síntesis de CdTeQDs-SiO₂

Para la síntesis de los nanocompositos de CdTe-SiO₂ (CS) se añadieron 10 mL de agua desionizada a un vaso de precipitado. Después se agregaron 200 mg de polvo de sílice y 5 mL de solución con CdTeQDs, previamente precipitados por centrifugación y redispersados en agua desionizada. La mezcla fue sometida a ultrasonido durante 10 minutos y dejada secar después en el horno durante 10 horas. El polvo seco resultante fue molido con mortero de ágata durante unos minutos hasta obtener, de manera fácil, un polvo muy fino.

Material Polimérico: PECMM

Para lograr en el presente trabajo un compuesto con buena adhesión a sustratos de papel, se necesita de un polímero con temperatura de transición vítrea de alrededor de los 100 °C. El material polimérico que se utiliza en esta tesis es el poli-(estiren-co-metil metacrilato). Tiene la característica de contar con temperatura de transición vítrea, T_g , de 101 °C [35], la cual es óptima para que el tóner a sintetizar tenga un punto de fusión bajo, resultando un excelente candidato para el objetivo de este trabajo. Su estructura molecular y su presentación de envasado en forma de pellets se muestran en la *figura 3.6*. Algunos nanocompositos de CdTeQDs-PECMM (CP) fueron obtenidos al secar una solución de etanol con CdTeQDs, fluorescentes en color verde, con el PECMM disuelto en tolueno. Estas soluciones fueron sometidas a secado en el horno durante 10 horas a 60 °C, *figura 3.7*.

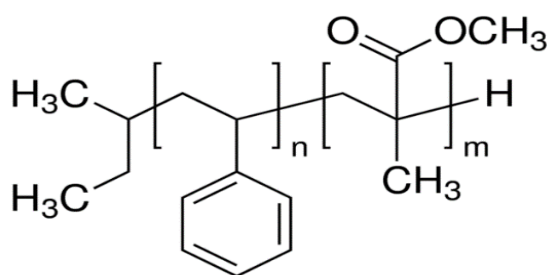


Figura 3.6) Estructura molecular (izquierda) y pellets (M_w : 100,000 - 150,000) de PECMM (derecha).



Figura 3.7. Nancomposito CP utilizando CdTeQDs luminiscentes en color verde.

Síntesis de CdTeQDs-SiO₂-PECMM

La síntesis de nanocompositos de CdTeQDs-SiO₂-PECMM (CSP) fue llevada a cabo de la siguiente manera (*Tabla 3.2*):

- Se disuelve el PECMM en 20 mL de tolueno, con ayuda de un ultrasonido.
- Se agrega el polvo de SiO₂ en el PECMM hasta que se disolvió completamente.
- Después, se agregan 5 mL de tolueno a los CdTeQDs precipitados y son agregados a la solución de PECMM en ultrasonido.
- Se agrega el polvo de SiO₂ a la solución y se somete todo a ultrasonido durante 5 minutos, hasta obtener una mezcla homogénea. Al terminar la reacción, se deja secar en el horno durante 16 horas hasta que esté completamente seco.
- Al retirarse del horno, las muestras fueron sometidas a molienda en mortero de ágata con resultados diferentes para cada muestra.

PECMM (mg)	SiO ₂ (mg)	Relación	CdTeQDs (mL)
0	202	0:1	5
205.8	201.6	1:1	5
360	201	1.75:1	5
513	200.9	2.5:1	5
999.5	200.5	5:1	5
2012.1	202.2	10:1	5

Tabla 3.2: Reactivos utilizados para la síntesis de los nanocompositos de CSP.

Material Triboeléctrico: Nigrosín

El efecto triboeléctrico es un fenómeno de los materiales que tienen la tendencia de entregar electrones y quedar cargados positivamente (+) o atraerlos y quedar cargados negativamente (-) cuando son golpeados o frotados con otro material. Aunque dependiendo de la combinación de materiales, un mismo material puede quedar cargado positiva o negativamente. La polaridad y magnitud de dicha carga difieren según el material. Existen diversos aparatos capaces de detectar la carga eléctrica de los cuerpos.

La importancia de la presencia de la propiedad triboeléctrica recae sobre el mismo proceso de impresión láser, llamado también como “Electrolitografía Láser”: Se utiliza un láser sensitivo en forma de cuadrícula para escanear un rodillo fotoconductor para imprimir. Para agregar la propiedad de ser triboeléctrico, se necesita agregar un agente de carga al material compuesto. Un material con propiedad triboeléctrica es el **nigrosín**. Este es un material que al frotamiento puede cargarse de manera positiva. La estructura molecular de este material es presentada en la *figura 3.8, izquierda*. Cabe mencionar que debido a su color (*figura 2.5, derecha*) el nigrosín tiene la peculiaridad de oscurecer al material con el que interacciona.

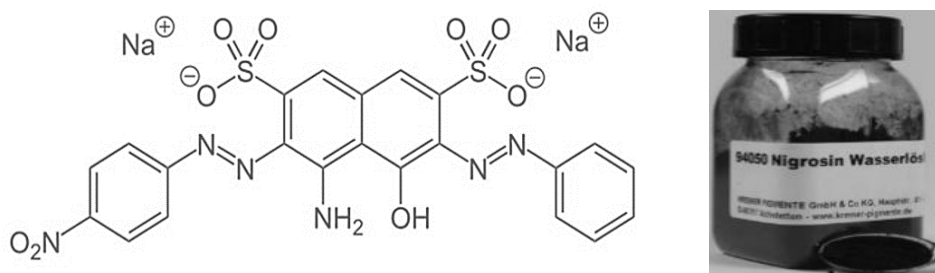


Figura 3.8): Estructura molecular (izquierda) y presentación (derecha) del nigrosín

Síntesis de nanocompositos de CdTeQDs-SiO₂-nigro-PECMM

Para la síntesis de los nanocompositos de CdTeQDs-SiO₂-nigro-PECMM (CSNP), *tabla 3.3*, se disuelve el PECMM en 20 mL de tolueno con ayuda de un ultrasonido. Después, se agrega el SiO₂ a la solución de PECMM_{tol}. De manera independiente y en ultrasonido, 5 mL de tolueno son agregados a una muestra de CdTeQDs previamente precipitados por centrifugación y se les agrega una cantidad de 0.2 mg de nigrosín. Posteriormente, se agrega la solución que contiene los CdTeQDs con nigrosín a la primer solución de PECMM con SiO₂. Se someten a tratamiento de ultrasónico durante 5 minutos, hasta que quede totalmente homogénea la mezcla. Una vez homogénea la solución resultante, es llevada al horno para secar durante 16 horas a 60 °C. Finalmente, un polvo oscuro y fino, es obtenido después de someter la muestra a molienda en mortero de ágata.

PECMM (mg)	SiO₂ (mg)	PECMM:SiO₂	CdTeQDs (mL)	Nigrosín (mg)
0	202	0:1	5	0.2
205.4	201.6	1:1	5	0.2
347.3	201.3	1.75:1	5	0.2
511	200.2	2.5:1	5	0.2
993	204	5:1	5	0.2
1997.3	199.8	10:1	5	0.2

Tabla 3.3: Cantidades de reactivos para la síntesis de los nanocompositos de CSNP.

IV.-Caracterización

La caracterización de los CdTeQDs fue por medio de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS).

TEM (Transmission Electron Microscopy)

Para obtener la morfología de los CdTeQDs y CdTeQDs-SiO₂-nigro-PECMM se utilizaron los siguientes Microscopios Electrónicos de Transmisión (TEM), mostrados en la figura 3.9 -izquierda), -centro) y -derecha). Estos son: el FEI F30 y el Low-Base.



Figura 3.9 -izquierda) F30, -derecha) Low-Base y -derecha) High-Base.

Microscopio Electrónico de Transmisión

Tecnai F30

El Tecnai F30 (FEI) es un Microscopio Electrónico de Transmisión de alta resolución muy versátil, capaz de trabajar en los modos TEM y STEM (barrido y transmisión) y equipado con todas las técnicas analíticas para obtener información morfológica, estructural y composición de la muestra con resolución atómica. El FEI Tecnai F30 trabaja a 200 y 300 kV. Está equipado con un cañón de emisión de campo (FEG) y una lente objetivo SuperTwin®, que permite obtener una resolución de 0,19 nm. Al tener un módulo de barrido puede trabajar en modo TEM y en modo Barrido-Transmisión (STEM). Está equipado con un detector anular de alto ángulo (HAADF) para hacer imágenes de contraste Z. Está además equipado con un espectrómetro EDAX para hacer microanálisis de Rayos X y un Filtro de Energía Gatan Tridiem para hacer espectroscopia electrónica de pérdida de energía (EELS) e imagen filtrada en energía (EFTEM). Combinado con el modo STEM permite obtener mapas y perfiles de composición química. Para obtener imágenes en modo TEM el microscopio tiene la cámara Gatan Ultrascan CCD 2k x 2k. El Tecnai F30 dispone además de una lente Lorentz para el estudio de dominios magnéticos en ausencia de campo magnético. Además, dispone de un módulo de tomografía y un portamuestras dedicado de Fischione ((+/- 70°) para hacer reconstrucciones 3D de imágenes tanto en modo TEM como en modo STEM.

TITAN analítico (Low-base):

FEI TITAN Low-base

Los microscopios Titan (FEI Company) incorporan un corrector de aberración esférica (CEOS Company). En el caso del Titán analítico o Low-base incorpora el corrector en la lente condensadora, la que forma la sonda incidente sobre la muestra. Por ello es ideal para hacer imagen de alta resolución en modo barrido-transmisión (HRSTEM) y mapas de composición química con resolución atómica por espectroscopia de pérdida de energía de electrón (STEM-EELS). Este microscopio incorpora también un monocromador y un cañón de emisión de campo de alto brillo (XFEG), siendo muy utilizado para estudio de propiedades ópticas por espectroscopia EELS de baja energía y estudio de estados de oxidación analizando la estructura fina de los umbrales de absorción de los espectros EELS. Al poder trabajar a bajo voltaje (60 kV, 80 kV) el corrector permite obtener alta resolución incluso en materiales muy sensibles al haz de electrones tales como grafeno, nanotubos de carbono o de hetero-átomos, zeolitas y materiales mesoporosos, etc. Los voltajes de trabajo de este equipo son: 60, 80, 120, 200 y 300 kV. El Titan analítico Low-base trabaja tanto en modo TEM como STEM a voltajes comprendidos entre los 60 y los 300 kV. Está equipado con un cañón de emisión de campo de alto brillo XFEG, un monocromador y una cámara Gatan 2k x 2k para adquisición de imágenes de alta resolución.

Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-vis)

La absorción de la radiación UV o Visible por moléculas, generalmente se produce por la excitación de los electrones de enlace. La longitud de onda de los máximos de absorción se puede relacionar con los enlaces de las especies absorbentes.

Los métodos espectroscópicos se basan en la capacidad de las sustancias de ABSORBER o EMITIR radiación electromagnética, y tales métodos se pueden emplear para determinar la concentración de un reactivo o producto durante una reacción.

$$A_{\lambda} = \epsilon \cdot b \cdot c$$

A_{λ} : Absorbancia correspondiente a la longitud de onda “ λ ”

ϵ : constante de proporcionalidad, coeficiente de absorción molar o coeficiente de extinción.

b : paso óptico, anchura de la celda que contiene la muestra (cm)

c : concentración de la especie de la cual se está midiendo la absorbancia (M).

Esta ecuación es el fundamento de la espectrofotometría, y se cumple para una radiación monocromática que atraviesa una disolución diluida ($\leq 0.01M$), cuando la especie absorbente no participa en un equilibrio que dependa de su concentración. Para obtener las curvas de absorbancia de los diferentes CdTeQDs, se utilizó un Espectrofotómetro UV-vis “Thermo Evolution 600”. *figura 3.10*).



Figura 3.10. UV-vis (Thermo Evolution 600)

Pruebas de impresión

Se desarrollaron pruebas de impresión en donde se depositaron muestras de los nanocompositos de diferentes colores en sustratos de papel seguridad y se utilizó una enmicadora (“pouch laminator”) que contiene un rodillo fusor giratorio que alcanza los 130°C.

V.-Resultados y Discusión

CdTeQDs

Todas las muestras de CdTeQDs fueron sintetizadas por irradiación de microondas Monowave 300 de la marca Anton Paar. Este sistema permite controlar parámetros de síntesis como presión, temperatura y tiempo. El pH de la solución se fijó, para todas, en un valor de 7. Los tiempos de calentamiento se establecieron en 10 minutos y se varió la temperatura desde 100°C hasta 160°C.

UV-vis (CdTeQDs)

La irradiación por microondas fue llevada a cabo para promover la fluorescencia en los CdTeQDs. En este trabajo se presenta el estudio de la dependencia del tamaño de estos con su temperatura de síntesis. Dicha dependencia fue observada en los resultados de las propiedades ópticas de los CdTeQDs a través del pico óptico de absorbancia excitónica, el cual se desplaza desde los 460 hasta los 560 nm, como se observa en los resultados obtenidos por medio de espectroscopía UV-vis (*Figura. 5.1*). El desplazamiento en la longitud de onda emitida de las diferentes muestras de CdTeQDs al ser expuestas bajo radiación UV (395 nm, recuadro insertado en la figura 5.1) es debido al incremento de la absorción excitónica junto al tamaño de nanocrystal de acuerdo con los cálculos de Ephrem, et. al, (2012) [36] .

En la *Figura 5.1*. se muestran las diferentes curvas de absorbancia para las muestras de CdTeQDs. El tiempo de irradiación de microondas fue 10 minutos y las temperaturas fueron de 100 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C, 160 °C, respectivamente.

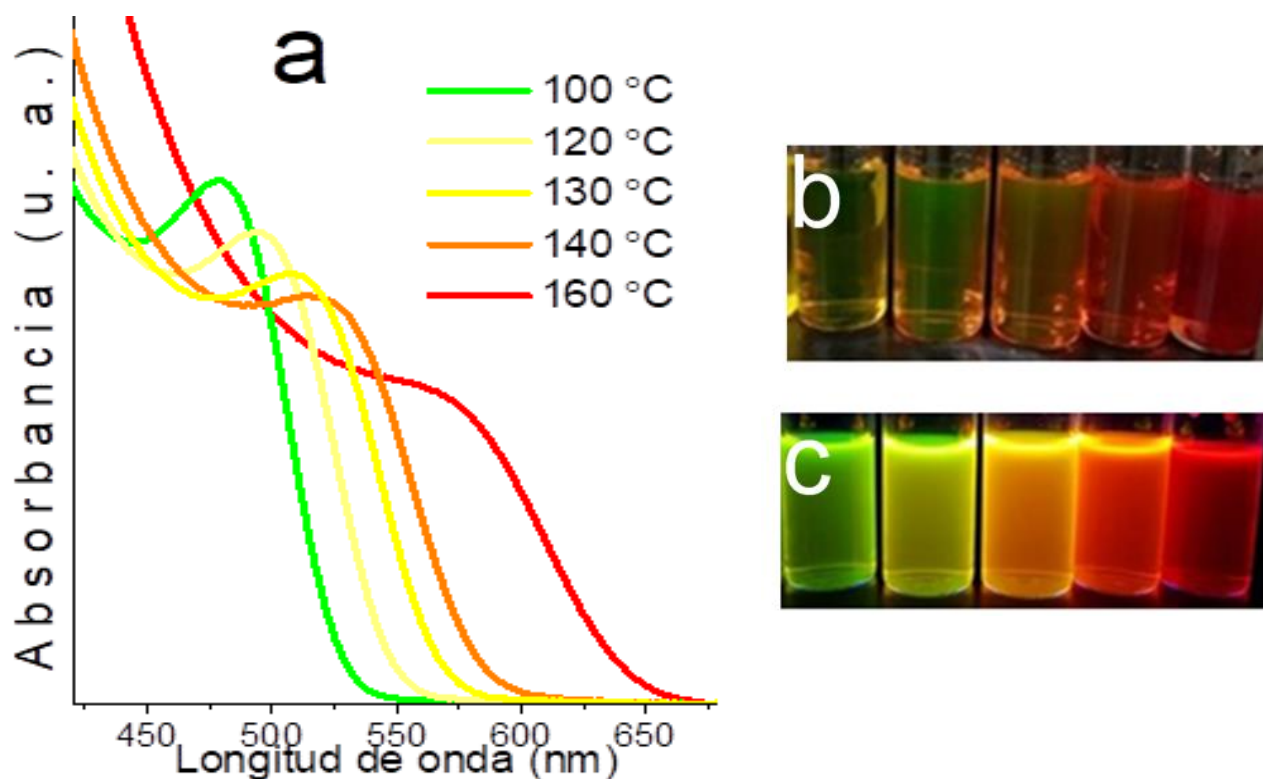


Figura 5.1. Curvas de absorbancia para las diferentes muestras de CdTeQDs (a), muestras de CdTeQDs sin excitación UV (b) y con la luz UV encendida (c) sintetizados con diferentes temperaturas ordenados de izquierda a derecha en el siguiente orden: 100°C, 120°C, 130°C, 140°C, 160°C.

Los picos de absorbancia que se presentan nos muestran el proceso de absorción de un fotón en los cuales se traslapan los niveles HOMO-LUMO (Highest Occupied Molecular Orbital y Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [37]. En la *tabla 5.1*, se presentan los tamaños para los CdTeQDs obtenidos estadísticamente por TEM. Además, utilizando la ecuación de Brus [38], se calcularon los valores de bandgap para cada muestra.

Color	temperatura (°C)	tamaño (nm)	E_g (eV)	Pico máximo de absorción (nm)
Verde	100	2.32	2.64	479
Amarillo	130	2.51	2.524	509
Naranja	140	3.34	2.032	518
Rojo	160	4.24	1.795	580

Tabla 5.1. Energía de absorción de las muestras de CdTeQDs

TEM(CdTeQDs)

La preparación de las muestras para ser observadas por TEM, se llevó a cabo por medio de goteo de una alícuota de cada muestra de CdTeQDs por medio de una micropipeta sobre rejillas de cobre con malla de carbono (Formvar Film on 400 Mesh CopperGrid) dejando evaporar a presión atmosférica y temperatura ambiente. Antes de ser colocada dentro del microscopio electrónico, se le dio un tratamiento de limpieza por medio de plasma durante 1 minuto para evitar la acumulación de carbono debida al haz de electrones incidente en la rejilla.

En la *figura. 5.2*, se presenta la micrografía obtenida en el microscopio FEI F30, en modo STEM, de la muestra de CdTeQDs de 160 °C. En dichas micrografías se pueden apreciar cúmulos de CdTeQDs y otros de manera aislada (*figura. 5.2a*). Con la finalidad de imágenes con mayor resolución, se pasó la muestra al microscopio FEI TITAN Low-Base, en modo STEM, donde se obtuvieron las imágenes de la *figura 5.2b*. Podemos observar algunas nanopartículas de forma de tetraedro truncado dispersas en las cuales son apreciables planos atómicos. Las formas distintivas de los CdTeQDs individuales y agregados que son apreciables en la *figura 5.2b* son descritas por otros autores y su tendencia a agregarse en formas de mayor tamaño [39]. El tamaño promedio calculado estadísticamente para esta muestra es de 4.24 nm, correspondiente a tamaños de partículas estimados teóricamente con el modelo de Brus.

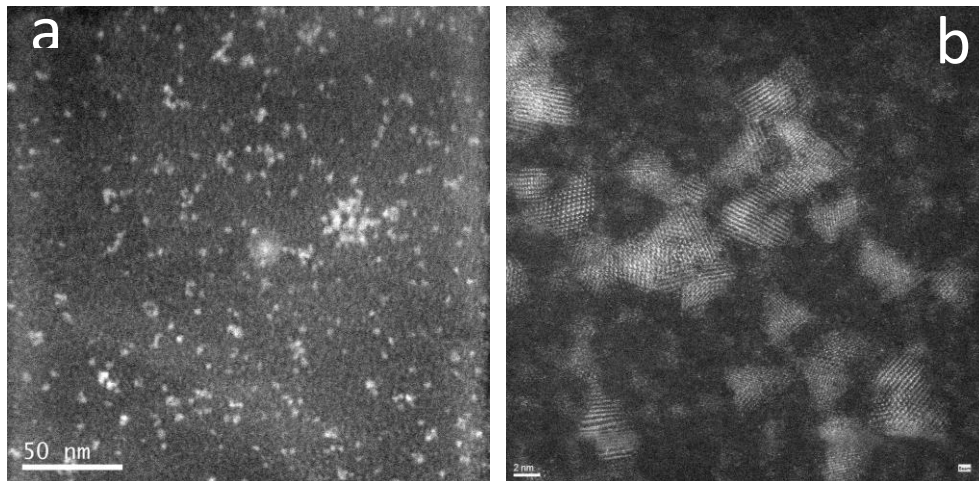


Figura.5.2 Imagen TEM de CdTeQDs de 160 °C tomadas en FEI F30 (a) y en el FEI TITAN Low-Base (b).

En la *figura. 5.3a*, se muestra la imagen de una partícula con tamaño aproximado de ~ 4 nm en la que se puede observar el orden de los planos interatómicos cuya separación es de 3.6 \AA . Así mismo en la imagen (d) se muestra un conjunto de CdTeQDs orientados en la dirección (220) y con espacio interplanar igual a 2.25 \AA .

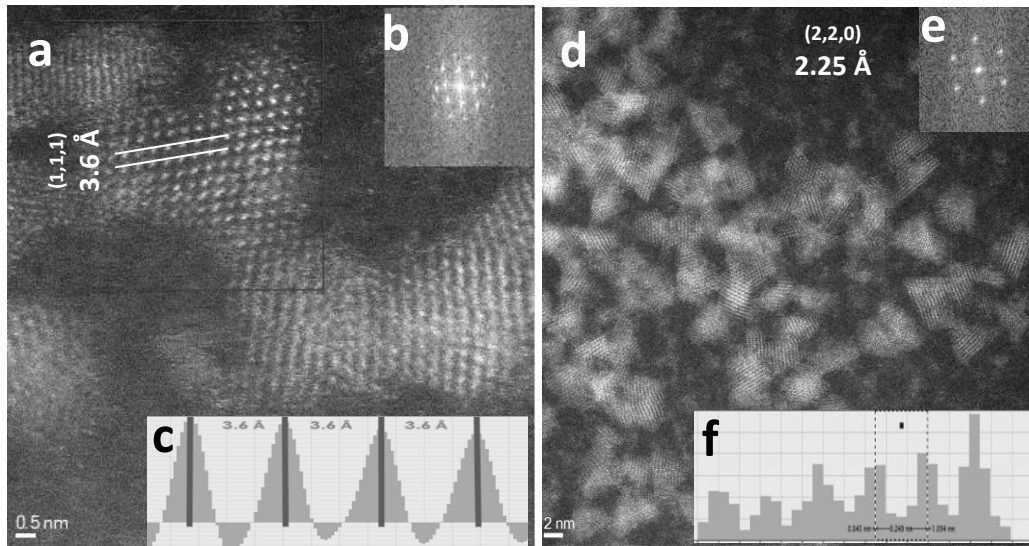


Figura 5.3) Imágenes TEM de la muestra de CdTeQDs sintetizada a $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ con transformadas rápidas de Fourier (b,e) y cuyos espacios interplanares corresponden a las direcciones (111) (a,c) y (220) (d,f) de CdTe.

Por medio de difracción de electrones mediante TEM se obtuvo la celda primitiva en el espacio real de los CdTeQDs correspondiente a una celda cúbica centrada en las caras (FCC) del CdTe respectivo a la carta cristalográfica "ICSD 03-065-1046". Al utilizar la transformada rápida de Fourier se encontraron las orientaciones en las direcciones (111) (*figura. 5.3a*) y (220) (*figura. 5.3d*).

Nanocompositos

Las cuatro propiedades características de un tóner, descritos en el capítulo 2, son: es un polvo fino, tiene un color específico, es adherible a un sustrato con ayuda de aumentos de temperatura y es triboeléctrico. Encontrar el punto de equilibrio entre estas propiedades fue complicado ya que al aumentar por separado cada una de ellas puede afectar a cualquiera de las otras tres, como se enuncia a continuación:

1. **Polvo fino:** Esta propiedad es atribuida al SiO_2 . Al aumentar el SiO_2 , el cambio de color específico de los CdTeQDs no es afectado. Mientras que cuando se aumenta de la cantidad de PECMM el nanocomposito deja de ser polvo fino.
2. **Color:** Aportado por los CdTeQDs. El color específico no se ve afectado por este método de síntesis, ni varía al aumentar o disminuir las cantidades de los reactivos utilizados para mejorar tanto la propiedad de pulverización ni la adhesión a sustratos por medio de calor. Sin embargo, la única manera de afectar el color es aumentando la cantidad de nigrosín, el cual puede llegar a acabar con la luminiscencia del composito si es utilizado en exceso.
3. **Adhesión:** La propiedad de adhesión al sustrato de papel se incrementa directamente con la cantidad de PECMM utilizada. Esta propiedad disminuye por el aumento del SiO_2 y el nigrosín en el nanocomposito. El color específico no se ve afectado con el aumento de esta propiedad.
4. **Triboelectricidad:** En este caso es atribuido al nigrosín. Contribuye positivamente a la pulverización del nanocomposito. El incremento de nigrosín en la síntesis disminuye considerablemente el color del composito resultante disminuyendo su luminiscencia al oscurecerlo e incluso terminar con la luminiscencia si se utiliza en exceso. Además, esta propiedad es afectada con el aumento del PECMM.

CdTeQDs-SiO₂

Se obtuvieron nanocompositos de CS (figura 5.4). El color resultante de la muestra de CS bajo luz blanca aumenta en intensidad de brillo bajo la excitación de luz UV, lo cual se atribuye a la luminiscencia de los CdTeQDs embebidos en la matriz de SiO₂. Los nanocompositos resultaron ser muy finos, estables y fluorescentes.

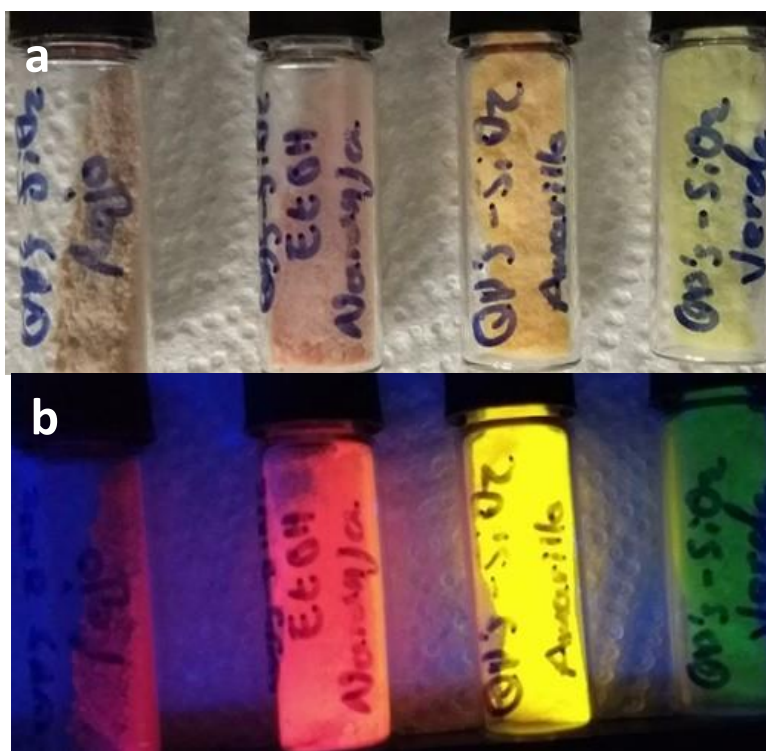


Figura 5.4. Nanocompositos de CS bajo luz blanca (a) y con luz UV (b).

CdTeQDs-SiO₂-PECMM

Ahora que se obtuvieron los nanocompositos de CS con distintos colores. Podemos pasar a encontrar el equilibrio entre las primeras 3 propiedades del tóner, las cuales son: capacidad de ser pulverizado, cambio de color y la adherencia a sustratos. Para ellos, se propuso encontrar la relación de equilibrio entre los reactivos de síntesis. El objetivo de estos experimentos es obtener las cantidades relativas que equilibren sus propiedades mencionados anteriormente. En la *figura 5.5* se muestran los diferentes nanocompositos de CdTeQDs-SiO₂-PECMM (*CSP*) los cuales fueron sintetizados manteniendo constante las cantidades de CdTeQDs:SiO₂ y variando únicamente las relaciones de PECMM:SiO₂ (0, 1, 1.75, 2.5 y 5). Cabe mencionar que, en esta fase de síntesis, sólo se utilizaron CdTeQDs con luminiscencia en rojo.

En la medida que incrementamos PECMM:SiO₂, la adherencia al sustrato aumenta, siendo directamente proporcional a esta relación. Se obtuvieron nanocompositos con buena adherencia al sustrato, aunque fue necesario bajar la cantidad de PECMM para obtener una pulverización fina. Al utilizar una relación de 2.5, los nanocompositos mostraron ser plásticos y parcialmente quebradizos, dando indicios de que las relaciones óptimas entre el PECMM y el SiO₂ se estaban acercando a las deseadas. Llegado este punto, lo recomendable fue bajar la relación PECMM:SiO₂ buscando nanocompositos en forma de polvos finos. Cuando la relación de PECMM:SiO₂ es menor a 1.75, se aumenta la capacidad de pulverización de los nanocompositos de CSP. En esta condición, poseen la característica de ser un polvo muy fino, aunque la adherencia es severamente afectada; siendo la mejor relación obtenida. En este punto las propiedades de pulverización y adhesión fueron las óptimas. A continuación, se presentan las imágenes de los resultados correspondientes a cada una de las relaciones propuestas anteriormente (*Figura 5.5*).

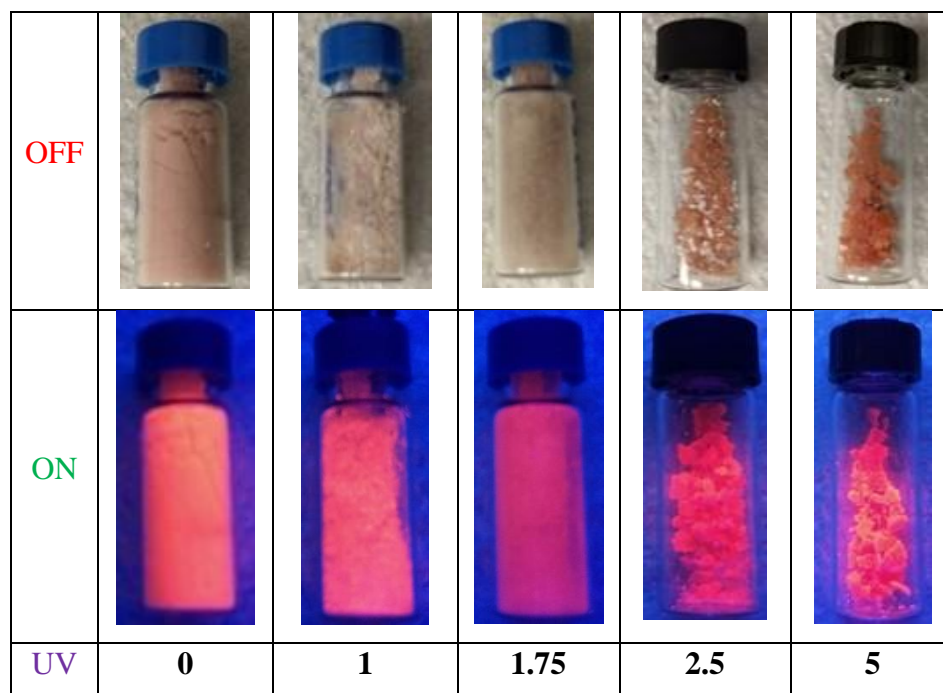


Figura 5.5. Imágenes de los nanocompositos CSP con diferentes relaciones de PECMM:SiO₂ bajo luz blanca (OFF) y la excitación de luz UV (ON).

Por reportes anteriores es sabido que el grupo metil metacrilato, contenido en el PECMM, además de polimerizar en presencia de sílice, ~~este~~ tiende a interactuar con el SiO₂, por medio de puentes de hidrógeno, debido a la atracción que tiene con los grupos OH y SiO [40].

Los nanocompositos CSP poseen fotoluminiscencia estable ya que a pesar de ser expuestas a la luz del día durante un año no se percibe decremento en la fotoluminiscencia. Además, tienen mejoras en sus propiedades tanto de adherencia debida a la incorporación del PECMM como a su capacidad de pulverización. Este mejoramiento de las propiedades mecánicas se debe a la fuerte adhesión de la interfaz entre la matriz polimérica-cerámica y los CdTeQDs.

CdTeQDs-SiO₂-nigrosín-PECMM

Al obtener el equilibrio de las propiedades de cambio de color, adhesión y capacidad de pulverización, pasamos a preparar un nanocompositos con las 4 propiedades de un tóner, esto es, agregando la última propiedad faltante: capacidad triboeléctrica. Para ello, fue necesario agregar a los nanocompositos de CSP un agente de carga, en este caso nigrosín.

Para la síntesis de los nanocompositos de CdTeQDs-SiO₂-Nigrosín-PECMM (**CSNP**), se agregó la misma cantidad de nigrosín a todos los experimentos, variando las relaciones de PECMM:SiO₂ de la misma manera que los nanocompositos de CSP y utilizando CdTeQDs flourescentes en color rojo. La muestra de CSNP con relación PECMM:SiO₂ de 1.75 es pulverizable en un polvo fino y es adherible a sustratos de papel a temperaturas de 130 °C sin ser removido por arrastre. Los CSNP resultantes mostraron un color gris oscuro bajo luz blanca y a rojo oscuro bajo luz UV (*figura 5.6*). Con ello, se obtuvieron satisfactoriamente nanocompositos con potencial aplicación como tóner.

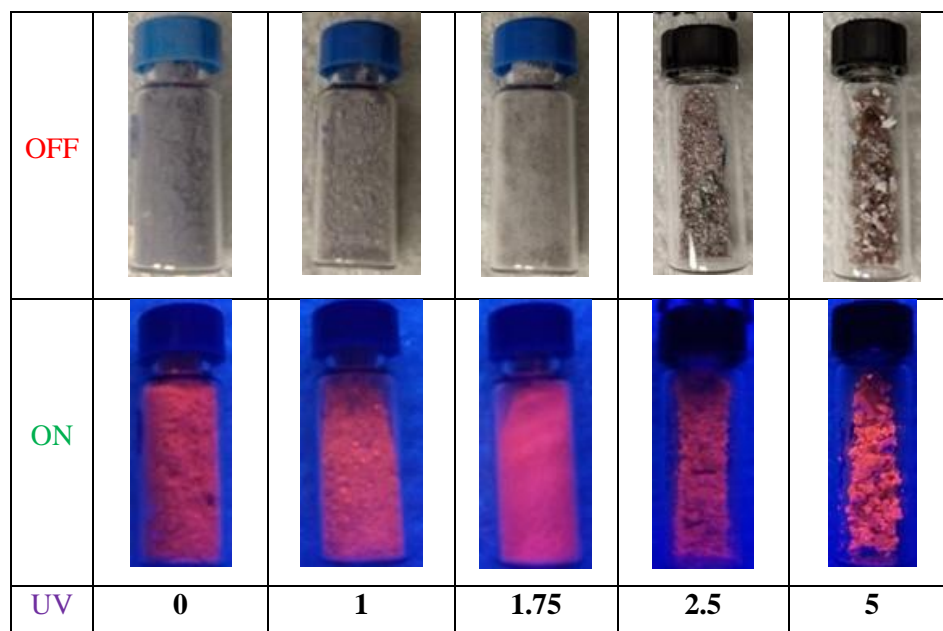


Figura 5.6. Imágenes de los nanocompositos CSNP con diferentes relaciones de PECMM:SiO₂ bajo luz blanca (OFF) y la excitación de luz UV (ON).

Al realizar una comparación, entre los dos lotes de nanocompositos CSP y CSNP se pudo apreciar que la presencia de nigrosín oscurece el color de la muestra a simple vista (UV-

off) y bajo luz UV (UV-on). Se sigue manteniendo la morfología entre las muestras con las mismas relaciones de PECMM:SiO₂ y a mayor relación de PECMM:SiO₂, menor es la capacidad de obtención de una muestra en forma de polvo fino, como se aprecia en la *figura 5.7*. Es importante destacar que no es apreciable un cambio en las propiedades de pulverización y adherencia en las muestras, debido a que se utilizó poca cantidad de nigrosín (SiO₂:nigrosín, 1000:1).

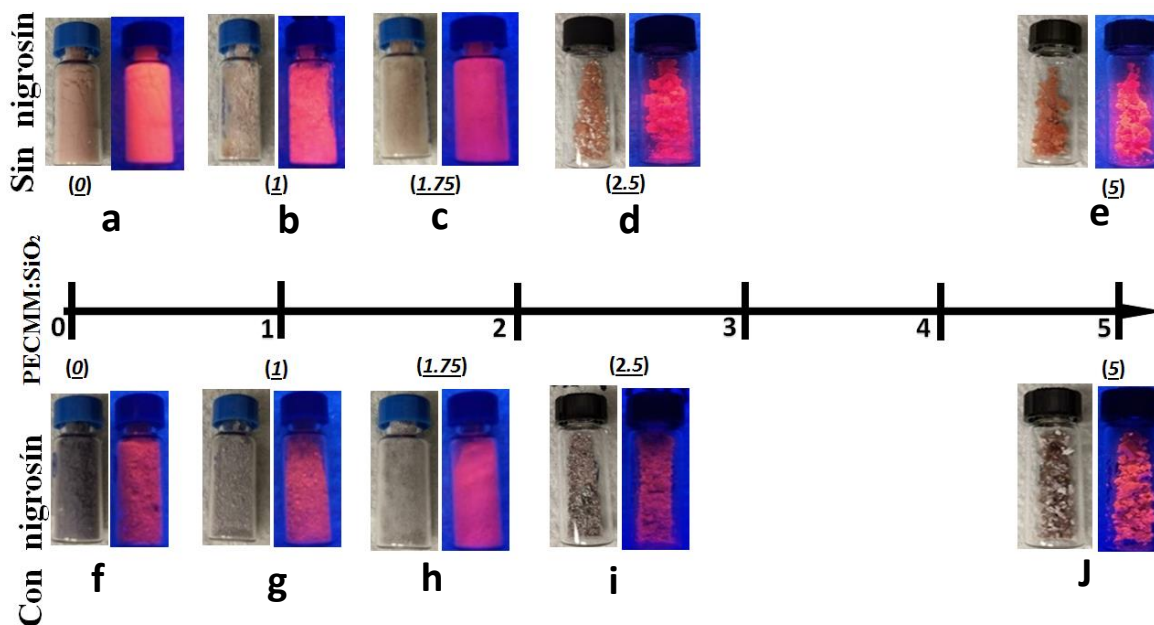


Figura 5.7) Nanocompositos de CSP (a-e) y CSNP (f-j) en orden de su relación PECMM:SiO₂ (0, 1, 1.75, 2.5 y 5) bajo luz blanca (izq.) y luz UV (der.).

Encontrar el punto de equilibrio entre las cuatro propiedades características de un tóner fue laborioso, ya que al aumentar por separado cada una de dichas propiedades puede afectar a cualquiera de las otras tres, como se enuncia a continuación:

Polvo fino: Esta propiedad es atribuida al SiO₂. Al aumentar esta propiedad, el cambio de color específico de los CdTeQDs no es afectado, pero disminuye cuando se aumenta de la cantidad de PECMM, cuya función es aumentar la propiedad de adhesión al sustrato por medio de calor. Además, la pequeña cantidad de nigrosín, cuya función es dotar al compuesto con la propiedad de triboelectricidad, ayuda a aumentar la característica de polvo fino de compuesto.

Color: Aportado por los CdTeQDs. El color específico no se ve afectado por este método de síntesis, ni varía al aumentar o disminuir las cantidades de los reactivos utilizados para mejorar tanto la propiedad de pulverización ni la adhesión a sustratos por medio de

calor. Sin embargo, la única manera de afectar el color es aumentando la cantidad de nigrosín, el cual puede llegar a acabar con la luminiscencia del compuesto si es utilizado en exceso.

Adhesión: La propiedad de adhesión al sustrato de papel aumenta con respecto al incremento de la cantidad de PECMM. Esta propiedad disminuye por el aumento del SiO₂ y el nigrosín. El color específico no se ve afectado con el aumento de esta propiedad.

Triboelectricidad: En este caso es atribuido al nigrosín. Contribuye positivamente a la pulverización del nanocomposito. El incremento de nigrosín en la síntesis disminuye considerablemente el color del compuesto resultante disminuyendo su luminiscencia al oscurecerlo e incluso terminar con la luminiscencia si se utiliza en exceso. Además, esta propiedad es afectada con el aumento del PECMM.

Las propiedades obtenidas con el nanocomposito CSNP resultante ayuda a mejorar los materiales poliméricos convencionales. Por último, además del color rojo, se utilizaron CdTeQDs con luminiscencia en diferentes colores bajo excitación UV para comprobar si el color del nanocomposito resultante obtenía la misma luminiscencia que la muestra de CdTeQDs utilizada durante la síntesis, *figura 5.8*.



Figura 5.8: Nanocompositos de CSNP con luminiscencia bajo luz UV en color verde, amarillo, naranja y rojo.

TEM (CSNP)

En la *figura 5.9*, se muestran imágenes de TEM de los nanocompositos de CSNP que fueron sintetizados manteniendo la relación CdTeQDs:SiO₂ constante y variando únicamente la relación PECMM: SiO₂ (0, 1, 1.75, 2.5 y 5). Por medio de TEM se confirmó que la estructura y el tamaño promedio de los CdTeQDs no fueron modificados al ser utilizados para la síntesis de los nanocompositos de CSNP, pudiendo comprobar con esto la obtención de manera satisfactoria de los nanocompositos CSNP.

En la *figura 5.9* se muestran las micrografías de TEM de los nanocompositos CSNP (*a,b,d*) y la transformada rápida de Fourier inversa de una sección de la imagen “b” (*c*). De manera similar que en la *figura 5.3e*, el patrón de difracción de electrones es el correspondiente a los CdTeQDs orientados en la dirección (220). El tamaño promedio de los cristales de CdTeQDs en los nanocompositos de CSNP fue de alrededor de los 4.2 nm. Estos preservaron su estructura con grupo espacial F-43m y parámetro de red $a = 6.24 \text{ \AA}$ aproximándose al valor de la carta cristalográfica "ICSD 03-065-1046".

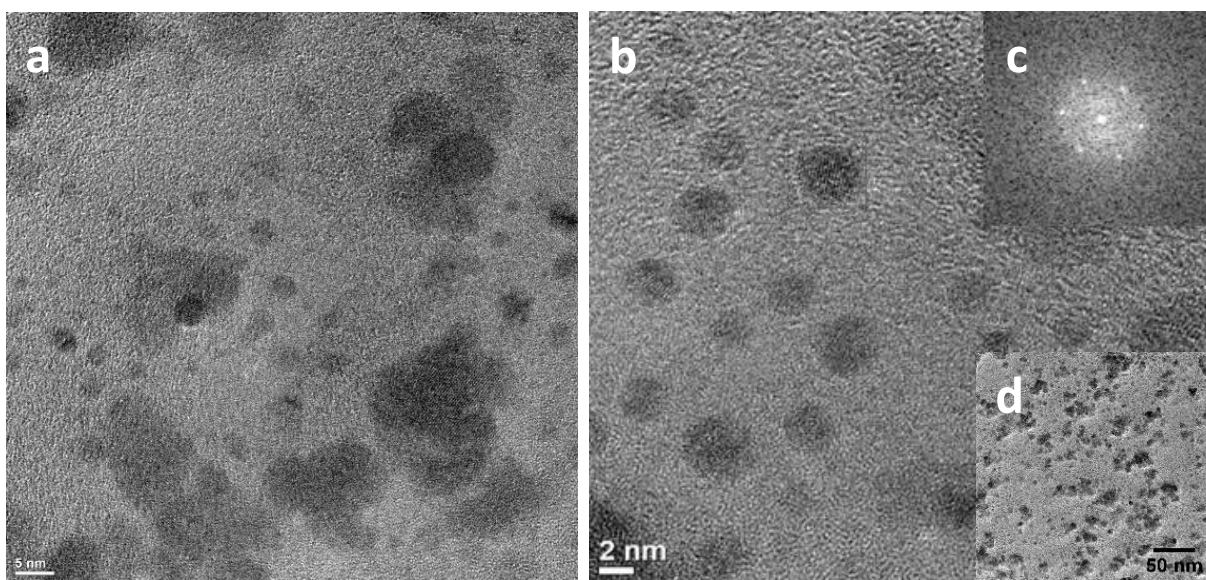


Figura 5.9. Imágenes de TEM de CSNP (a,b,d) tomadas a diferentes magnificaciones siendo (c) la FFT inversa de un área específica, delimitada es rojo, en la imagen (b).

Pruebas de impresión

En la *figura 5.10* se observan los nanocompositos de CSNP conteniendo muestras de CdTeQDs con fluorescencia en diferentes colores debido a las diferentes temperaturas utilizadas en sus respectivas síntesis: 100 °C, 130 °C, 140 °C y 160 °C. A continuación, se presentan los resultados de las pruebas de impresión con las muestras de CSNP.

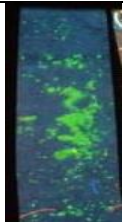



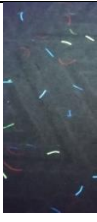







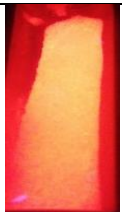

UV	verde	amarillo	naranja	rojo	Papel Seguridad
ON					
OFF					
ON					

Figura 5.10. Muestras y pruebas de impresión de los nanocompositos de CdTeQDs-SiO₂-nigro-PSCMM con luminiscencia bajo luz UV en color verde, amarillo, naranja y rojo.

Todas las pruebas de impresión fueron exitosas ya que no se aprecia desprendimiento entre el sustrato de papel y el nanocomposito. A pesar de que la fluorescencia resultante es afectada debido a la presencia del nigrosín, todos estos nanocompositos son estables, corroborando con todo lo anterior su uso potencialidad como tóner de seguridad.

VI.-Conclusiones

Se lograron sintetizar CdTeQDs teniendo control total de su tamaño y de su luminiscencia bajo excitación de luz UV manteniendo los parámetros de síntesis constantes exceptuando la temperatura.

Se caracterizaron los CdTeQDs por medio de espectroscopía UV-vis, resultando diferentes picos de absorbancia para cada muestra.

El tiempo de síntesis de los CdTeQDs fue mucho menor que los tiempos con otros métodos de síntesis tradicionales.

Por primera vez, se han sintetizados nanocompositos de CSNP con gran estabilidad y alta luminiscencia.

Los CdTeQDs fueron exitosamente incorporados en matrices poliméricas, dando lugar a los nanocompositos de CSNP sin perder su estructura ni su capacidad luminiscente.

Se obtuvieron nanocompositos de CSNP con luminiscencia en diferentes colores, pudiendo cambiar de un color oscuro a verde, amarillo, naranja y rojo al ser excitados por luz UV.

No obstante de haber logrado una dispersión de tamaños grande de los nanocompositos de CSNP, dicha dispersión está por debajo de lo comercialmente disponible hasta hoy.

La temperatura de reblandecimiento de los nanocompositos es ligeramente menor a los 130 °C.

Finalmente, se llevaron a cabo pruebas exitosas de impresión de los nanocompositos de CSNP mostrando una excelente adhesión a los sustratos de papel seguridad.

Con todos estos resultados, se concluye que los nanocompositos de CSNP tienen gran potencial para ser aplicados como toner fluorescente de alta seguridad

VII.-Recomendaciones

1. Para futuras síntesis de nanocompositos de CSNP hay que bajar la dispersión de tamaños ya sea por filtrado o por métodos de molienda eficaces, como un molino de bolas cerámicas.
2. Hacer pruebas triboeléctricas sobre los nanocompositos de CSNP.
3. Crear un dispositivo fotolitográfico para probar la efectividad de los nanocompositos de CSNP.

VII.-Referencias

- [1] R. S. a. R. A. o. Engineering, «Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties.,» Royal Society, London, 2004.
- [2] P. S. L. &. B. P. Ajayan, «Nanocomposite science and technology,» Wiley, 2003.
- [3] É. G. C. C.-J. Damien M. Marquis, «Properties of Nanofillers in Polymer,» 2011.
- [4] X. MATHEW, «Band gap of CdTe thin films—The dependence on temperature,» *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, vol. 21, p. 529– 531, 2002.
- [5] M. T. R. S. Russell M. Geisthardt, «Status and Potential of CdTe Solar-Cell Efficiency,» *IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS*, vol. 5, nº 4, 2015.
- [6] A. a. p., «Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots,» *SCIENCE*, vol. 271, pp. 933-937, 1996.
- [7] M. A. EL-SAYED, «Small Is Different: Shape-, Size-, and Composition-Dependent Properties of Some Colloidal Semiconductor Nanocrystals,» *American Chemical Society*, vol. 37, nº 5, pp. 326-333, 2004.
- [8] L. D. C. L. Y. L. Z. Y. Y.-C. C. Chang Zhang, «Photostable epoxy polymerized carbon quantum dots luminescent thin films and the performance study,» *Results in Physics*, vol. 6, pp. 767-771, 2016.
- [9] H. S. Mansur, «Quantum dots and nanocomposites,» *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, vol. 2, pp. 113-129, 2010.
- [10] R. J. Xing Y, «Quantum dot bioconjugates for in vitro diagnostics and in vivo imaging,» *Cancer Biomarkers*, vol. 4, p. 307–319, 2008.
- [11] J. N. C. E. P. Josep Albero, «Quantum dot based molecular solar cells,» *Coordination Chemistry Reviews*, Vols. %1 de %2263-264, pp. 53-64, 2014.
- [12] B. S. Mashford, M. Stevenson, Z. Popovic, C. Hamilton, Z. Zhou, C. Breen, J. Steckel, V. Bulovic, M. Bawendi y S. Coe-Sullivan, High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection, Vols. %1 de %27, , Nature Photonics, 2013.
- [13] T.-t. (. Tsuyoshi Yamauchi, T.-t. (. Mitsuru Kitamura, T.-t. (. Manabu Yamamoto, T.-t. (. Akiko Kitamura y T.-t. (. Yoko Sekine, «TAGGANT PARTICLE GROUP; AND ANTI-COUNTERFEIT INK, ANTI-COUNTERFEIT TONER,ANTI-COUNTERFEIT SHEET, AND ANT-COUNTERFET MEDIUM COMPRISING SAME». United States Patente US 9,127,181 B2, 8 sept 2015.

- [14] H.-B. L. W.-T. S. Q. C. F.-Q. T. L.-M. P. Xian-Feng Gao, «CdTe Quantum Dots-Sensitized TiO₂ Nanotube Array Photoelectrodes,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 9, n° 113, p. 7531–7535, 2009.
- [15] S. S. A. Sh.G.El-sherbiny, «Design and optimization of light emitting devices based on CdTe-QD as an emissive layer,» *Journal of Luminescence*, vol. 132, n° 8, pp. 1957–1963, 2012.
- [16] C. M. L. H. B. Q. B. H. D. Xiaodong Cao, «Fabrication of Strongly Fluorescent Quantum Dot-Polymer Composite in Aqueous Solution,» *Chem. Mater*, vol. 19, n° 15, p. 3773–3779, 2007.
- [17] Z. L. S. J. Lei Du, «Inkjet-Printed CdTe Quantum Dots-Polyurethane Acrylate Thin Films,» *Journal of Nanomaterials*, vol. 2017, pp. 1-5, 2017.
- [18] M. L. J., Y. L. J., J. J. J., Z. G. J., X. Z. J., L. J. J., Y. S. Bin Bao, «Patterning Fluorescent Quantum Dot Nanocomposites by Reactive Inkjet Printing,» *Small journal*, vol. 11, n° 14, p. 1649–1654, 2015.
- [19] †. M. S. O. J. B. L. S. N. N. O. H. K. K. J. Y. J. W. L. J.-H. K. S.-K. K. C. H. L. J. L. J. H. S. N. H. K. C. L. M. S. a. J. A. R. Bong Hoon Kim, «High-Resolution Patterns of Quantum Dots Formed by Electrohydrodynamic Jet Printing for Light-Emitting Diodes,» *Nano Letters*, vol. 15, p. 969–973, 2015.
- [20] Y. Y. X. L. Y. Z. C. X. a. L. D. Ting Han, «Colloidal stable quantum dots modified by dual functional group polymers for inkjet printing,» *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, pp. 4629–4635, 2017.
- [21] M. O. a. T. H. E. Chukwuocha, «Theoretical Studies on the Effect of Confinement on Quantum Dots Using the Brus Equation,» *World Journal of Condensed Matter Physics*, vol. Vol. 2 , n° 2, pp. 96–100, 2012.
- [22] A. F. T. Sotirios Baskoutas, «Size-dependent band gap of colloidal quantum dots,» *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* , vol. 99, p. 13708.
- [23] H. W. N. P. M. T. H. Ku, «A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites,» *Composites: Part B*, vol. 42, p. 856–873, 2011.
- [24] C. G. W. X. Li Zhou, «Simultaneous photoluminescence import and mechanical enhancement of polymer films using silica-hybridized quantum dots,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, n° 5675, p. 5675–5681, 2010.
- [25] M. K. M. Y. A. K. Y. S. Tsuyoshi Yamauchi, «TAGGANT PARTICLE GROUP; AND ANTI-COUNTERFEIT INK,ANTI-COUNTERFEIT TONER, ANTI-COUNTERFEIT SHEET, AND ANT-COUNTERFET MEDIUM COMPRISING SAME». United States Patente US 9,127,181 B2, 8 sept. 2015.

- [26] O. (. C.). Guerino G . Sacripante, O. (. C.). Yulin Wang y M. (. C.). Richard P . N . Veregin, «TONER COMPOSITIONS AND PROCESSES». United States Patente US 9 , 971 , 265 B1 , 15 Mayo 2018.
- [27] O. (. C.). Guerino G . Sacripante, O. (. C.). Yulin Wang y M. (. C.). Richard P . N . Veregin, «TONER COMPOSITIONS AND PROCESSES». United States Patente US 9 , 971 , 265 B1, 15 Mayo 2018.
- [28] P. R. D. Roo y S. M. Tavernier, «ELECTROSTATIC TONER COMPRISING THERMOPLASTIC RESIN BINDER FOR NIGROSINE BASE SALT». Belgium Patente 4,525,445, 25 june 1985.
- [29] T. (.s. J. N. Y. (.s. J. Takemori, «ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPING TONER». United States Patente 20170235241, August 2017.
- [30] M. T. J. Peters, «TONER POWDER FOR ELECTROSTATIC IMAGES COMPRISING EPOXY RESIN». United States Patente 4,073,739, 14 Feb 1978.
- [31] L. S. J. Z. Junling Duan, «One-Pot Synthesis of Highly Huan Zhang, Luminescent CdTe Quantum Dots by Microwave Irradiation Reduction and Their Hg²⁺-Sensitive Properties,» *Nano Res* , vol. 2, pp. 61-68, 2009.
- [32] L.-M. S. H.-T. L. M. H. W.-Y. L. Q.-L. F. Yao He, «Microwave-Assisted Synthesis of Water-Dispersed CdTe Nanocrystals with High Luminescent Efficiency and Narrow Size Distribution,» *Chem. Mater.*, vol. 19, pp. 359-365, 2007.
- [33] L. F. T. D. J. B. K. O. V. E. R. B. R. C. V. J. L. F. M. A. S. Leticia Gazola Tartuci, «Silica-encapsulated CdTe/MPA quantum dots: microstructural, thermal, and chemical stability characterization,» *J Nanopart Res* , vol. 19, p. 250, 2017.
- [34] J. H. C. L. Q. W. J. Z. Q. L. L. B. X. L. Feng Gao, «Application of core–shell-structured CdTe@SiO₂ quantum dots synthesized via a facile solution method for improving latent fingerprint detection,» *J Nanopart Res*, vol. 14, nº 1191, pp. 1-11, 2012.
- [35] D. R. P. K. P. J. P. D. Condo, «Glass Transitions of Polymers with Compressed Fluid Diluents: Type II and III Behavior,» *Macromolecules*, vol. 27, pp. 365-371, 1994.
- [36] M. C. O. T. S. T. H. Ephrem O. Chukwuocha, «Theoretical Studies on the Effect of Confinement on Quantum Dots Using the Brus Equation,» *World Journal of Condensed Matter Physics*, vol. 2, pp. 96-100, 2012.
- [37] K. V., «“Soft” chemical Synthesis and manipulation of semiconductor Nanocrystals,» *Semiconductor and nanocrystals*, pp. 17-20, 2004).
- [38] L. Brus, «Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 90 , nº 12, p. 2555–2560, 1986.

- [39] Z. L. Z. Y. W. S. C. G. N. A. K. Zhiyong Y. Tang, «Self-Assembly of CdTe Nanocrystals into Free-Floating Sheets,» *Science*, vol. 314, nº 274, 2006.
- [40] Y. S. C. Y. K. K. K. H. W. I. J. Mingzhe Xu, «Synthesis and characterization of exfoliated poly(styrene-co-methyl methacrylate)/clay nanocomposites via emulsion polymerization with AMPS,» *Polymer*, vol. 44, nº 20, pp. 6387-6395, 2003.
- [41] M. S. & A. R., «Confinamiento Cuántico de películas delgadas de PbS,» pp. 1-2 , 2005 .
- [42] Z. L. S. J. Lei Du, «Inkjet-Printed CdTe Quantum Dots-Polyurethane Acrylate Thin Films,» *Journal of Nanomaterials*, nº 7409154, pp. 1 - 5, 2017.
- [43] L. J. S. V. K. X. W. H. N. X. S. A. L. R. a. M. G. Xiaodan Huang, «Narrowing the Photoluminescence of Aqueous CdTe Quantum Dots via Ostwald Ripening Suppression Realized by Programmed Dropwise Precursor Addition,» 2018.
- [44] P. Van Camp y V. Van Doren, «Structural phase transformation and ground state properties of cadmium telluride,» *Solid State Communications*, vol. 91, pp. 607-610, 1994.
- [45] H. C. V. W. L. M. M. d. V. Daniel P. Otto, «Development of microporous drug-releasing films cast from artificial nanosized latexes of poly(styrene-co-methyl methacrylate) or poly(styrene-co-ethyl methacrylate),» *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 69 , p. 1121–1134, 2008.
- [46] C. P. L. G. E. P. P. E. S. S. M. V. M. BALEANI, «The effect of gentamicin sulphate on the fracture properties of a manually mixed bone cement,» *Fatigue Fract Engng Mater Struct*, vol. 30, p. 479–488, 2007.
- [47] M. S. C. R. M. W. A. M. K. B. P. R. a. M. A. S. Fernanda O Silva, «Effect of surface ligands on the optical properties of aqueous soluble CdTe quantum dots,» *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, nº 536, 2012.

Apéndice

Artículo publicado durante el doctorado:

“New ultrathin film heterostructure for low-e application by sputtering technique: a theoretical and experimental study”, M A Ruíz-Robles, N Abundiz-Cisneros, C E Bender-Pérez , C D Gutiérrez-Lazos, A Fundora-Cruz, F Solís-Pomar and E Pérez-Tijerina. Material Research Express 5 (2018) 036420. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab6a0>

Artículo publicado con los resultados de esta tesis:

“Synthesis and characterization of polymer/silica/QDs fluorescent nanocomposites with potential application as printing toner”, M A Ruiz-Robles, F Solis-Pomar ,C D Gutiérrez-Lazos ,A Fundora-Cruz, Álvaro Mayoral, and E Pérez-Tijerina, Material Research Express, 6 (2019) 025314. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf0f2>